

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. November 2002 (21.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/092336 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B32B 7/06. A61L 2/232

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04270

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. April 2002 (18.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 101 23 831.2 16. Mai 2001 (16.05.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH** [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OTTERS BACH, Peter** [DE/DE]; Zum Beuel 14, 51570 Windeck (DE). **OLES, Markus** [DE/DE]; Im Mühlwinkel 2, 45525 Hattingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH**; Intellectual Property Management, Patente-Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

A1

WO 02/092336

(54) Title: MICROBICIDAL STACKED FILM SYSTEM

(54) Bezeichnung: MIKROBIZIDE FOLIENSTACKSYSTEME

(57) Abstract: The invention relates to the production and use of microbicidal stacked systems based on self-adhesive films.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Herstellung und Verwendung mikrobizider Stacksysteme auf Basis selbstklebender Folien.

## **Mikrobizide Folienstacksysteme**

Die Erfindung betrifft die Herstellung und die Verwendung mikrobizider Stacksysteme auf Basis selbstklebender Folien.

5

Die Verwendung von klinisch reinen Räumen gewinnt heute immer mehr an Bedeutung. Mit Hilfe mannigfaltiger Desinfektionsverfahren wird deshalb versucht, aseptische Bedingungen an entsprechend beanspruchten Orten zu erhalten.

10 Räume, die leicht zugänglich sind, stellen hierbei in der Regel nur ein untergeordnetes Problem dar. Als höchst problematisch erweisen sich aber Räume, die entweder in toto oder aber auch partiell nur sehr schwer zugänglich sind.

15 Solchermassen beanspruchte Zonen sind unter anderem Laminar-Flows und Sterilbänke, die insbesondere in mikrobiologischen Labors standardmäßig Verwendung finden, Operationsräume, Isolierstationen, Inkubatoren, die eine ideale Umgebung für das Wachstum von Zellen und Bakterien darstellen und Innenverkleidungen von Klimaanlagen.

20 Das Aufbringen von Schutzfolien zur Innenverkleidung von derartigen Räumen ist bereits in DE 19806437 A1 beschrieben. Das beschriebene Verfahren dient zur Auskleidung eines Raums mit einer Folie als Schutz gegen Verschmutzung, z. B. während Maler- oder Bauarbeiten. Eine antimikrobielle Wirkung der Folien wird hier aber nicht beschrieben.

25 DE 19730193 A1 beschreibt selbstklebende Schutzfolien für die Außenseite von lackierten Fahrzeugen als Montage- oder Transportschutz. Auch hier wird eine antimikrobielle Wirkung der Schutzfolien nicht offenbart.

Nachteilig ist bei diesem Verfahren, das eine verschmutzte Oberfläche nur durch Austausch der gesamten Folie zu erneuern ist.

30

Antimikrobielle Folien sind dagegen aus DE 10102901.2 bekannt. Diese Folien dienen als

Inzisionsfolien bei Operationen und sind daher nur für den einmaligen Gebrauch ausgelegt. Die Folien sind darüber hinaus mit einem Hauthaftkleber ausgestattet, der wasserlöslich ist. Ein Einsatz dieser Folien in einer humiden Umgebung führt daher zur Ablösung der Folien vom Untergrund.

5

Aus der europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 ist bekannt, daß Copolymeren von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Die antimikrobielle Wirksamkeit dieser polymeren Systeme ist eng mit ihrer dreidimensionalen Struktur, Konformation und verfügbaren 10 Oberfläche verbunden. Sie eignen sich vor allem in Anwendungsbereichen, in denen es auf einen langanhaltenden, oberflächenaktiven Schutz vor mikrobiellem Angriff ankommt.

Antimikrobielle Polymere, die als Folienbeschichtung dienen könnten, sind z. B. aus den folgenden Patentanmeldungen bekannt: DE 100 24 270, DE 100 22 406, PCT/EP00/06501, 15 DE 100 14 726, DE 100 08 177, PCT/EP00/06812, PCT/EP00/06487, PCT/EP00/06506, PCT/EP00/02813, PCT/EP00/02819, PCT/EP00/02818, PCT/EP00/02780, PCT/EP00/02781, PCT/EP00/02783, PCT/EP00/02782, PCT/EP00/02799, PCT/EP00/02798, PCT/EP00/00545, PCT/EP00/00544.

20 Diese Polymere enthalten keine niedermolekularen Bestandteile; die antimikrobiellen Eigenschaften sind auf den Kontakt von Bakterien mit der Oberfläche zurückzuführen.

Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, 25 wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden. Daneben spielen anwendungstechnische und ökonomische Fragestellungen eine ebenso bedeutende Rolle, da einerseits die antimikrobiellen Polymere oftmals mit anderen Kunststoffen zusammen verarbeitet werden, um deren Resistenz gegenüber mikrobiologischen Angriffen zu stärken 30 bzw. diese im Idealfall gänzlich zu inertisieren, andererseits die Kosten zur antimikrobiellen Ausrüstung von Oberflächen noch wettbewerbsfähig sein müssen.

In den oben genannten Patentanmeldungen versucht man das Problem durch Herstellung antimikrobieller Polymere zu lösen, die nachträglich auf Kunststoffoberflächen aufgebracht und fixiert werden.

5 Diese Systeme haben den Nachteil, dass sie bei längerer Anwendung durch abgetötete Bakterien belegt werden und so ihre kontaktmikrobizide Wirkung verlieren bzw. diese nicht mehr in ausreichendem Maße zur Verfügung steht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein System bereitzustellen, das eine 10 antimikrobielle Wirkung über einen längeren Zeitraum gewährleisten kann.

Es wurde gefunden, dass dies durch Einsatz antimikrobieller Polymere zur Herstellung von antimikrobiellen Stacksystemen auf Folienbasis in ökonomisch attraktiver und toxikologisch unbedenklicher Weise möglich ist..

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Stacksysteme auf Basis von Folien, wobei mindestens zwei Folien, die jeweils eine antimikrobielle Vorderseite und eine klebfähige Rückseite aufweisen, aufeinander geklebt werden.

20 Die Zahl der aufeinander geklebten Folien beträgt zweckmäßigerweise 2-10, bevorzugt 3-8. Bei einem antimikrobiellen Folienstack handelt es sich im Prinzip um eine Aufbringung mehrerer Folienschichten übereinander. Jede einzelne Folie dieses Stacks besitzt zwei sehr unterschiedliche Seiten. Auf der Oberseite befindet sich die Wirkkomponente, in diesem Fall das antimikrobielle Polymer, durch welches die Funktionalität der Folie aus mikrobiologischer 25 Sicht charakterisiert wird. Auf der Rückseite befindet sich ein Adhäsivkleber, der einerseits die Rückseite der Folie mit der darunterliegenden Folie sicher verbindet, der sich andererseits aber beim Abziehen der obenliegenden Folie rückstandsfrei von der Oberseite der darunterliegenden Folie trennen lässt, wodurch die dann frische Fläche wieder eine nativ wirksame antimikrobielle 30 Oberfläche darstellt. Entsprechende Adhäsivkleber sind in weitem Umfang kommerziell erhältlich, z. B. entsprechende Kleber für Firma Neschen, wie das Neschenprodukt Gudy 804. Das Auftragen erfolgt im Allgemeinen über Abziehen, Aufsprühen oder Aufrakeln.

Durch das Aufbringen der erfindungsgemäßen Stacksysteme wird zum einen verhindert, das sich in Kanten und Ritzen Bakterien oder Pilze festsetzen können und dort ungehindert weiterwachsen, und zum anderen wird die Besiedelung solcher Oberflächen aktiv verhindert. Der Folienstack bietet darüber hinaus den Vorteil, kontaminierte Flächen durch einfaches 5 Abziehen der obersten Folie elegant und effizient jederzeit erneuern zu können.

Der Anteil des antimikrobiellen Polymeren in den einzelnen Folien kann in weiten Grenzen schwanken, ohne das der antimikrobielle Effekt zu gering wird, so z.B. von 0,5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%.

10

Hierbei kann das antimikrobielle Polymer entweder unmittelbar bei der Herstellung der Folien, z.B. bei der Extrusion bzw. der Blasformung, mit eingearbeitet oder aber nachträglich in Form einer Beschichtung, z. B. als Teil eines Lackes oder Harzes, auf diese aufgebracht werden. Hierdurch erhält man als Ergebnis eine mit antimikrobiellem Polymer imprägnierte Oberfläche 15 der Folie.

Es ist auch möglich, das die Folien aus einem Polymerblend, von antimikrobiellen Polymeren mit mindestens einem weiteren Polymeren oder aus einem Copolymerisat der jeweiligen Monomeren besteht.

20

Im Falle der Beschichtung sind neben Polymerfolien auch Metallfolien, z.B. für Anwendungen bei erhöhten Temperaturen, anwendbar.

Die so behandelten Oberflächen zeigen eine antimikrobielle Wirksamkeit die dauerhaft, und 25 gegen physikalische Beanspruchungen widerstandsfähig ist. Diese Beschichtungen enthalten keine niedermolekularen Biozide, was eine Migration toxikologisch problematischer Stoffe über den gesamten Nutzungszeitraum hinweg effektiv ausschließt.

Bevorzugt werden zur Herstellung der antimikrobiellen Polymere Stickstoff- und 30 Phosphorfunktionalisierte Monomere eingesetzt, insbesondere eines oder mehrere der folgenden Monomere:

Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester, Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 5 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammonium-chlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2- Acryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2- Methacryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumbromid, 10 Allyltriphenylphosphoniumchlorid, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether und/oder 3-Aminopropylvinylether.

Sofern die Folie aus Polymeren besteht oder enthält, können dies Polypropylen, Polyamide, Polysulfoxide, Polysiloxane, Polyurethane, Polystyrol, Polyvinylchlorid, 15 Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polyethylenterephthalat, Cellulose, Cellulosederivate, Polyacrylsäure, Polysilikone oder Polyurethane deren Blends oder Copolymeren sein.

Wird als Folie ein Copolymerisat aus den Monomeren der antimikrobiellen Polymeren und Monomeren von einem oder mehreren weiteren Polymeren eingesetzt, so werden bevorzugt 20 Monomere oder Oligomere der o. g. Polymeren verwendet.

### **Verwendung der antimikrobiellen Stacksysteme**

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen Stacksysteme als antimikrobielle Schutzfolien in Laminar-Flows, 25 Sterilbänken, Operationsräumen, Isolierstationen, Inkubatoren, Bodenbelag und Innenverkleidungen von Klimaanlagen.

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in 30 den Patentansprüchen dargelegt ist.

**Beispiel 1:**

50 ml Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzstrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,6 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das  
5 Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer  
10 Mischung aus Ethanol/VE-Wasser im Verhältnis 1:1 gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 10 g Ethanol gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine 4 mal 6 cm große Polyethylenfolie aufgetragen. Die Folie wird im Anschluß bei 50 °C für 24 Stunden getrocknet.

**Beispiel 1a:**

15 Die Rückseiten von jeweils vier Folien aus Beispiel 1 werden dem Folienkleber Gudy 804 der Firma Neschen beschichtet. Im Anschluß werden die so mit Kleber beschichteten Folienrückseiten auf die jeweiligen Folienvorderseiten aufgesetzt, so dass sich letztlich ein Stack aus vier miteinander verbundenen Folien ergibt. Die noch frei gebliebene Kleberückseite wird nun auf den Boden einer Petrischale geklebt.  
20 Auf diesen Folienstack wird ein Tropfen einer Keimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa*, welche eine Keimzahl von  $10^7$  Keime pro mL enthält, aufgebracht. Anschließend wird für 1 Stunde bei 37 °C inkubiert. Nach Ablauf der Zeit wird der ursprüngliche Tropfen mit Wasser standardisierter Härte aufgenommen und einer Keimzahlbestimmung zugeführt. Als Ergebnis der Bestimmung konnten keine Keime von mehr *Pseudomonas aeruginosa* nachgewiesen werden.  
25

**Beispiel 1b:**

Von dem Folienstack aus Beispiel 1 a wird die oberste Folie abgezogen. Diese frische Oberfläche wird mit einem Gemisch aus 100 Millimolarer Magnesiumsulfatlösung und 10% 30 iger Seifenlauge bestrichen. Auf diesen so vorbereiteten Stack wird ein Tropfen einer Keimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa*, welche eine Keimzahl von  $10^7$  Keime pro mL

enthält, aufgebracht. Anschließend wird für 1 Stunde bei 37 °C inkubiert. Nach Ablauf der Zeit wird der ursprüngliche Tropfen mit Wasser standardisierter Härte aufgenommen und einer Keimzahlbestimmung zugeführt. Als Ergebnis der Bestimmung ergab sich eine Keimzahl von 10<sup>6</sup> Keime pro mL.

5

**Beispiel 1c:**

Von dem Folienstack aus Beispiel 1 b wird die oberste Folie abgezogen. Auf diese frische Oberfläche wird ein Tropfen einer Keimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa*, welche eine Keimzahl von 10<sup>7</sup> Keime pro mL enthält, aufgebracht. Anschließend wird für 1 Stunde bei 37 °C inkubiert. Nach Ablauf der Zeit wird der ursprüngliche Tropfen mit Wasser standardisierter Härte aufgenommen und einer Keimzahlbestimmung zugeführt. Als Ergebnis der Bestimmung 10 konnten keine Keime von mehr *Pseudomonas aeruginosa* nachgewiesen werden.

15

**Beispiel 2:**

50 ml tert.-Butylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzstrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,6 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf 20 dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer Mischung aus Ethanol/VE-Wasser im Verhältnis 1:1 gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 10 g Ethanol gelöst und mit einem 100 Mikrometer 25 Rakel auf eine 4 mal 6 cm große Polyethylenfolie aufgetragen. Die Folie wird im Anschluß bei 50 °C für 24 Stunden getrocknet.

**Beispiel 2a:**

Die Rückseiten von jeweils vier Folien aus Beispiel 2 werden dem Folienkleber Gudy 804 der 30 Firma Neschen beschichtet. Im Anschluss werden die so mit Kleber beschichteten Folienrückseiten auf die jeweiligen Folienvorderseiten aufgesetzt, so dass sich letztlich ein

Stack aus vier miteinander verbundenen Folien ergibt. Die noch frei gebliebene Kleberückseite wird nun auf den Boden einer Petrischale geklebt.

Auf diesen Folienstack wird ein Tropfen einer Keimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa*, welche eine Keimzahl von  $10^7$  Keime pro mL enthält, aufgebracht. Anschließend wird für 15 Stunde bei  $37^{\circ}\text{C}$  inkubiert. Nach Ablauf der Zeit wird der ursprüngliche Tropfen mit Wasser standardisierter Härte aufgenommen und einer Keimzahlbestimmung zugeführt. Als Ergebnis der Bestimmung konnten keine Keime von mehr *Pseudomonas aeruginosa* nachgewiesen werden.

10 **Beispiel 2b:**

Von dem Folienstack aus Beispiel 2 a wird die oberste Folie abgezogen. Diese frische Oberfläche wird mit einem Gemisch aus 100 Millimolarer Magnesiumsulfatlösung und 10% iger Seifenlauge bestrichen. Auf diesen so vorbereiteten Stack wird ein Tropfen einer Keimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa*, welche eine Keimzahl von  $10^7$  Keime pro mL enthält, aufgebracht. Anschließend wird für 1 Stunde bei  $37^{\circ}\text{C}$  inkubiert. Nach Ablauf der Zeit wird der ursprüngliche Tropfen mit Wasser standardisierter Härte aufgenommen und einer Keimzahlbestimmung zugeführt. Als Ergebnis der Bestimmung ergab sich eine Keimzahl von  $10^5$  Keime pro mL.

20 **Beispiel 2c:**

Von dem Folienstack aus Beispiel 2 b wird die oberste Folie abgezogen. Auf diese frische Oberfläche wird ein Tropfen einer Keimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa*, welche eine Keimzahl von  $10^7$  Keime pro mL enthält, aufgebracht. Anschließend wird für 1 Stunde bei  $37^{\circ}\text{C}$  inkubiert. Nach Ablauf der Zeit wird der ursprüngliche Tropfen mit Wasser standardisierter Härte aufgenommen und einer Keimzahlbestimmung zugeführt. Als Ergebnis der Bestimmung konnten keine Keime von mehr *Pseudomonas aeruginosa* nachgewiesen werden.

**Beispiel 3:**

30 90 ml Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 180 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf  $65^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Danach werden

0,745 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der 5 Filterrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 4 g des Produktes werden in 32 g Di-isonylphthalat gelöst. Anschließend werden dieser Mischung 64 g Polyvinylchloridgranulat zugegeben, wobei die Mischung innig verrührt bis sie pastös wird. 20 g der erhaltenen Paste werden mit einem Rakel 10 so auf eine Metallplatte aufgestrichen, daß sich eine Schichtdicke von 0,7 mm Dicke einstellt. Die Platte mit der daraufliegenden Paste wird dann für 2 Minuten auf 200 °C erhitzt, wobei die Paste giert und eine Weich-PVC-Folie entsteht.

Beispiel 3a:

15 Die Rückseiten von jeweils vier Folien aus Beispiel 3 werden dem Folienkleber Gudy 804 der Firma Neschen beschichtet. Im Anschluss werden die so mit Kleber beschichteten Folienrückseiten auf die jeweiligen Folienvorderseiten aufgesetzt, so dass sich letztlich ein Stack aus vier miteinander verbundenen Folien ergibt. Die noch frei gebliebene Kleberückseite wird nun auf den Boden einer Petrischale geklebt.  
20 Auf diesen Folienstack wird ein Tropfen einer Keimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa*, welche eine Keimzahl von  $10^7$  Keime pro mL enthält, aufgebracht. Anschließend wird für 1 Stunde bei 37 °C inkubiert. Nach Ablauf der Zeit wird der ursprüngliche Tropfen mit Wasser standardisierter Härte aufgenommen und einer Keimzahlbestimmung zugeführt. Als Ergebnis der Bestimmung konnten keine Keime von mehr *Pseudomonas aeruginosa* nachgewiesen 25 werden.

Beispiel 3b:

Von dem Folienstack aus Beispiel 3 a wird die oberste Folie abgezogen. Diese frische Oberfläche wird mit einem Gemisch aus 100 Millimolarer Magnesiumsulfatlösung und 30 10 %iger Seifenlauge bestrichen. Auf diesen so vorbereiteten Stack wird ein Tropfen einer Keimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa*, welche eine Keimzahl von  $10^7$  Keime pro mL

enthält, aufgebracht. Anschließend wird für 1 Stunde bei 37 °C inkubiert. Nach Ablauf der Zeit wird der ursprüngliche Tropfen mit Wasser standardisierter Härte aufgenommen und einer Keimzahlbestimmung zugeführt. Als Ergebnis der Bestimmung ergab sich eine Keimzahl von 10<sup>7</sup> Keime pro mL.

5

Beispiel 3c:

Von dem Folienstack aus Beispiel 3 b wird die oberste Folie abgezogen. Auf diese frische Oberfläche wird ein Tropfen einer Keimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa*, welche eine Keimzahl von 10<sup>7</sup> Keime pro mL enthält, aufgebracht. Anschließend wird für 1 Stunde bei 37

10 °C inkubiert. Nach Ablauf der Zeit wird der ursprüngliche Tropfen mit Wasser standardisierter Härte aufgenommen und einer Keimzahlbestimmung zugeführt. Als Ergebnis der Bestimmung konnten keine Keime von mehr *Pseudomonas aeruginosa* nachgewiesen werden.

15 **Beispiel 4:**

50 ml tert.-Butylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,6 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf

20 dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer Mischung aus Ethanol/VE-Wasser im Verhältnis 1:1 gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 30 g des Produktes werden zusammen mit 1000 g PVC-Granulat compundiert. Im  
25 Anschluß wird das Compound mittels eines Laborextruders zu einer 4 cm breiten Folie extrudiert.

Beispiel 4a:

Die Rückseiten von jeweils vier Folien aus Beispiel 4 werden dem Folienkleber Gudy 804 der  
30 Firma Neschen beschichtet. Im Anschluss werden die so mit Kleber beschichteten Folientrückseiten auf die jeweiligen Folienvorderseiten aufgesetzt, so dass sich letztlich ein

Stack aus vier miteinander verbundenen Folien ergibt. Die noch frei gebliebene Kleberückseite wird nun auf den Boden einer Petrischale geklebt.

Auf diesen Folienstack wird ein Tropfen einer Keimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa*, welche eine Keimzahl von  $10^7$  Keime pro mL enthält, aufgebracht. Anschließend wird für 1 5 Stunde bei  $37^{\circ}\text{C}$  inkubiert. Nach Ablauf der Zeit wird der ursprüngliche Tropfen mit Wasser standardisierter Härte aufgenommen und einer Keimzahlbestimmung zugeführt. Als Ergebnis der Bestimmung konnten keine Keime von mehr *Pseudomonas aeruginosa* nachgewiesen werden.

10 Beispiel 4b:

Von dem Folienstack aus Beispiel 4 a wird die oberste Folie abgezogen. Diese frische Oberfläche wird mit einem Gemisch aus 100 Millimolarer Magnesiumsulfatlösung und 10% iger Seifenlauge bestrichen. Auf diesen so vorbereiteten Stack wird ein Tropfen einer Keimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa*, welche eine Keimzahl von  $10^7$  Keime pro mL 15 enthält, aufgebracht. Anschließend wird für 1 Stunde bei  $37^{\circ}\text{C}$  inkubiert. Nach Ablauf der Zeit wird der ursprüngliche Tropfen mit Wasser standardisierter Härte aufgenommen und einer Keimzahlbestimmung zugeführt. Als Ergebnis der Bestimmung ergab sich eine Keimzahl von  $10^6$  Keime pro mL.

20 Beispiel 4c:

Von dem Folienstack aus Beispiel 4 b wird die oberste Folie abgezogen. Auf diese frische Oberfläche wird ein Tropfen einer Keimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa*, welche eine Keimzahl von  $10^7$  Keime pro mL enthält, aufgebracht. Anschließend wird für 1 Stunde bei 25  $37^{\circ}\text{C}$  inkubiert. Nach Ablauf der Zeit wird der ursprüngliche Tropfen mit Wasser standardisierter Härte aufgenommen und einer Keimzahlbestimmung zugeführt. Als Ergebnis der Bestimmung konnten keine Keime von mehr *Pseudomonas aeruginosa* nachgewiesen werden.

**Patentansprüche:**

1. Antimikrobielle Stacksysteme auf Basis von Folien,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass mindestens zwei Folien, die jeweils eine antimikrobielle Vorderseite und eine klebfähige Rückseite aufweisen, aufeinander geklebt werden.
- 10 2. Antimikrobielle Stacksysteme nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Folien zu 0,5 bis 95 Gew.-% aus antimikrobiellen Polymeren bestehen.
- 15 3. Antimikrobielle Stacksysteme nach Anspruch 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Folien mit den antimikrobiellen Polymeren beschichtet sind.
- 20 4. Antimikrobielle Stacksysteme nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Folien aus einem Polymerblend aus den antimikrobiellen Polymeren und mindestens einem weiteren Polymeren bestehen.
- 25 5. Antimikrobielle Stacksysteme nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Folien aus einem Copolymerisat der Monomeren der antimikrobiellen Polymeren und den Monomeren mindestens eines weiteren Polymeren, bestehen.
- 30 6. Antimikrobielle Stacksysteme nach den Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die antimikrobiellen Polymere aus Stickstoff- und phosphorfunktionalisierten Monomeren hergestellt werden.
7. Antimikrobielle Stacksysteme nach den Ansprüchen 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,  
dass die antimikrobiellen Polymere aus einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe:  
Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester,      Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester,  
Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester,      Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester,  
5      Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-  
2-dimethylaminoethylester, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropyl-  
methacrylamid, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethyl-  
ammoniummethosulfat,      Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester,      2-Methacryl-  
oyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammonium-  
10      chlorid,      2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid,      2-Acryloyloxyethyl-4-  
benzoyldimethylammoniumbromid,      2-Methacryloyloxyethyl-4-benzoildimethyl-  
ammoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumchlorid,  
15      2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether und/oder 3-  
Aminopropylvinylether hergestellt wurden.

15

8. Antimikrobielle Stacksysteme nach den Ansprüchen 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,  
dass die weiteren Polymere aus der Gruppe Polypropylen, Polyamide, Polysulfoxide,  
Polysiloxane, Polyurethane, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polymethylmethacrylat,  
20      Polyethylen, Polyethylenterephthalat, Cellulose, Cellulosederivate, Polyacrylsäure,  
Polysilikone, oder Polyurethane deren Blends oder Copolymere ausgewählt sind.

25

9. Verwendung der antimikrobiellen Stacksysteme gemäß Anspruch 1 bis 8 in Laminar-  
Flows, Sterilbänken, Operationsräumen, Isolierstationen, Inkubatoren, als Bodenbelag und  
als Innenverkleidungen von Klimaanlagen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/04270A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B32B7/06 A61L2/232

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B32B A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 044304 A (MISHIMA MITSURU), 17 February 1998 (1998-02-17) abstract paragraphs '0005!-'0010!; claims ---	1-4,6,8
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8 May 2001 (2001-05-08) & JP 2001 026076 A (TOYOB0 CO LTD), 30 January 2001 (2001-01-30) abstract ---	1-9
Y	---	1-9

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

31 July 2002

07/08/2002

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Fax. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hutton, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No  
F01/EP 02/04270

## C,(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 00400 A (CORPUS CAROL A ;CORPUS THOMAS A (US)) 4 January 2001 (2001-01-04) page 2, line 5 -page 8, line 11; claims; figures page 3, line 11 page 8, line 2-12 ---	1,9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31 March 1998 (1998-03-31) & JP 09 322674 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 16 December 1997 (1997-12-16) abstract paragraphs '0020!-'0039!; claims 1-5,10,12; examples ---	1-3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 12, 26 December 1996 (1996-12-26) & JP 08 209077 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 13 August 1996 (1996-08-13) abstract ---	1
Y	DE 199 21 894 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 16 November 2000 (2000-11-16) column 3, line 35 -column 4, line 64; claims 11,12 column 6, line 15 -column 7, line 11 ----	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/04270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
JP 10044304	A 17-02-1998	NONE			
JP 2001026076	A 30-01-2001	NONE			
WO 0100400	A 04-01-2001	US 2002061380 A1 AU 5489800 A WO 0100400 A1		23-05-2002 31-01-2001 04-01-2001	
JP 09322674 6	A	NONE			
JP 08209077 6	A	NONE			
DE 19921894	A 16-11-2000	DE 19921894 A1 AU 4519300 A WO 0069264 A1 EP 1182928 A1		16-11-2000 05-12-2000 23-11-2000 06-03-2002	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/04270

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B32B7/06 A61L2/232

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B32B A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 044304 A (MISHIMA MITSURU), 17. Februar 1998 (1998-02-17) Zusammenfassung Absätze '0005!-'0010!; Ansprüche ---	1-4,6,8
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8. Mai 2001 (2001-05-08) & JP 2001 026076 A (TOYOB0 CO LTD), 30. Januar 2001 (2001-01-30) Zusammenfassung ---	1-9
Y	---	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld G zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31. Juli 2002

07/08/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hutton, D

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04270

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 00400 A (CORPUS CAROL A ;CORPUS THOMAS A (US)) 4. Januar 2001 (2001-01-04) Seite 2, Zeile 5 -Seite 8, Zeile 11; Ansprüche; Abbildungen Seite 3, Zeile 11 Seite 8, Zeile 2-12 ---	1,9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31. März 1998 (1998-03-31) & JP 09 322674 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 16. Dezember 1997 (1997-12-16) Zusammenfassung Absätze '0020!-'0039!; Ansprüche 1-5,10,12; Beispiele ---	1-3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 12, 26. Dezember 1996 (1996-12-26) & JP 08 209077 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 13. August 1996 (1996-08-13) Zusammenfassung ---	1
Y	DE 199 21 894 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 16. November 2000 (2000-11-16) Spalte 3, Zeile 35 -Spalte 4, Zeile 64; Ansprüche 11,12 Spalte 6, Zeile 15 -Spalte 7, Zeile 11 -----	1-9

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Int	nales Aktenzeichen
Fu	EP 02/04270

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
JP 10044304	A 17-02-1998	KEINE			
JP 2001026076	A 30-01-2001	KEINE			
WO 0100400	A 04-01-2001	US 2002061380 A1 AU 5489800 A WO 0100400 A1			23-05-2002 31-01-2001 04-01-2001
JP 09322674 6	A	KEINE			
JP 08209077 6	A	KEINE			
DE 19921894	A 16-11-2000	DE 19921894 A1 AU 4519300 A WO 0069264 A1 EP 1182928 A1			16-11-2000 05-12-2000 23-11-2000 06-03-2002